PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-181483

(43) Date of publication of application: 08.08.1987

(51)Int.Cl.

H01S 3/18

(21)Application number: 61-022143

2143 (71)Applicant : PORITORONIKUSU:KK

(22) Date of filing:

05.02.1986

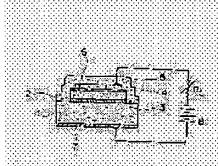
(72)Inventor: MUROKI MASAHISA

(54) LASER ELEMENT

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an excellent quality laser light possessing extremely high coherence, making a hetero-epitaxial layer, a phosphor layer and a substrate constitute a crystal layer whose lattice constants are mutually matched.

CONSTITUTION: A Ca0.42Mg0.58S super thin film single crystal 3 is formed by epitaxial growth on the surface of an N-Si single crystal wafer 1. Next, on this super thin film, a ZnS:TbF3 film 2 containing TbF3 of about 0.45mol% is formed by electron beam deposition. After a Ca0.42Mg0.58S single crystal super thin film 4 is successively formed on a zinc sulfide film (active layer) 2 by epitaxial growth, an ITO film 5 and a Ta2O5 element-protection film 6 are laminated, and a resistive electrode



7 is formed on the back surface of the substrate 1. The refractive index of the active layer is higher by about 6%, so that an emitted light from the ZnS:TbF3 layer 2 reciprocates between super thin film mirrors 3 and 4, and is amplified to oscillator a laser light.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]

⑩特許出願公開

四公開特許公報(A)

昭62-181483

@Int.Cl.4

識別記号

庁内整理番号

四公開 昭和62年(1987)8月8日

H 01 S 3/18

7377-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

公発明の名称 レーザー素子

①特 額 昭61-22143 ②出 額 昭61(1986)2月5日

砂発明者 室木

政 久

金沢市つつじが丘109番地

の出 顋 人 株式会社 ポリトロニ

金沢市つつじが丘109番地

クス

砂代 理 人 弁理士 秋本 正実

明 超 書

1. 発明の名称

2. 特許請求の範囲

1. 活性層が希土類元素または過移金属元素を付 活した蛍光体層であり、波層にしきい値以上の 直流高世界を印加することによって該層伝導帯 に注入された電子が加速され、上記希土類元素 または遊移金属元素より成る発光中心を衝突励 起する電場発光素子において、前配蛍光体層母 休がCa, Mg, Sr, Zn およびCd より成る周期律 表第Ⅱ族元素から遇んだ少なくとも1額の元素 とS,Seより成る周期律表第VI族元素から遇ん **だ少なくとも1種の元素との間で形成されるⅡ** - VI族化合物群から選択した I 化合物の単結晶 層であり、該蛍光体層の前配直流高電界印加方 向の両面または負電帳側の面に上記周期神泉第 Ⅱ族元素群に含まれる元素を構成元素とする化 合物単結晶層で前記活性層とは異なる組成をも つ物質をヘテロエピタキシャル積用しており、

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は真性電場発光現象を利用したレーザー 素子に関するものである。

〔従来技術〕

レーザー(LASER)は物質内に形成された通移可能な二つの単位間で電子密度に逆転分布が生じた時、該単位間エネルギーに相当する放長の光を共鳴吸収させると「上」単位から「下」単位への電子通移に誘づく誘導放出が生ずるという現象を利用したもので、誘導放出光を光共振器内で増幅させることによって得られる。このようなプロセ

現在レーザーは固体レーザー、ガスレーザー、 液体レーザーをよび半導体レーザーの四種類が実 用化されている。このうち、固体レーザー、ガス レーザーをよび液体レーザーは維体中に 0.1 ~数 モルが分散させた発光中心原子(又は分子)の電 子単位間遷移を利用するために、指向性、単色性 にすぐれ発掘波長が安定したレーザー尤が得られ るが、反面励起するために 1 KV以上の高電圧や強 い刻数粒子線(光中電子線)を必要とするので装

これに対して英国ハル大学のチョング (Zhong) 氏とプライアント (Bryant)氏が1981年ソリッド ・ステート・コミニュケーション店(Solid -State Communication) 第39巻 907 頁で発振の可 能性を指摘した電場発光レーザーは、希土類元素 Nd を発光中心として含む ZaS 蛍光体層遊離には ~10° V/cm の高世界を印加してホットエレクトロ ンを生成し、Nd³⁺イオンを衝突励起して誘起され る光を2枚の上下電極板間で共振させて増幅しょ うとする新規をレーサーである。蔵電場発光レー **プーは前配固体レーザーやガスレーザーなどと同** 様に、蛍光体母体中に分散させた内殻遅移形元素 の電子単位間遷移を利用するため、きわめて可干 多性の高いすぐれた品位のレーサー先が得られる と期待され、また発光中心を適当に選ぶことによ って短波長領域(森や青)の発掘も可能である。 更に、敵電場発光レーサーは全間体化小型軽量レ ーザーであり、本質的に低電力駆動ができまた半 導体レーサー並に長寿命化や面発光も期待される。 したがって、上記した現行レーサーの問題点がほ

置が大型化し高価格である。また短寿命で出力色 和がある(ガスレーザー、液体レーザー)。或い は高速応答性に欠ける(固体レーザー)などの欠。 点をもっている。一方、半導体レーサーはpn接合 を順方向に偏倚した時柱入される少数キャリアの **パンド間再結合の結果放出される光を利用してお** り、メブルヘテロ接合構造の採用によって電位障 題で少数キャリア拡散を妨け高密度化することに よって容易に逆転分布を得ることができる。した がって低電圧駆動ができ全菌体化できるため小型 軽量,長寿命というすぐれた特長の他、数 GHs ま で直接変調できるという利点をもつが、反面キャ リアのペンド間提移を利用するため、発光温移に エネルギー分布をもち単色性や指向性が劣るとか 発振モード、発振放長の制御が難しいという欠点 をもつ。また、半導体レーサーは直接遷移形皿~ V族化合物のpa接合を利用するため、材料の選択 からくる制約があり可視短波長領域(650 nm 以 下)のレーデー光を得ることはきわめて困難であ **5**.

とんどすべて解消されると考えられ、実用上きわ めて有用と期待される。

(発明が解決しよりとする問題点)

本発明は上記した電場発光レーザー実現に際しての問題点を解決するために、材料かよび最子構造に吟味を加えた結果到達したものであり、本発明によって電場発光レーザーの基本的問題点は解消した。本発明のレーザー象子構成の確跟点は

[問題点を解決するための手段]

本発明では、活性層が希土類元素または遷移金銭元素を付活した蛍光体層であり眩層にしきい値以上の直流高電界を印加することによって該層伝導帯に注入された電子が加速され、上記希土類元素または遷移金属元素より成る発光中心を衝突励起する電場発光素子にかいて、前記蛍光体層母体が上記(I)の観点から Ca, Mg, Sr, Za かよびCdより成る周期律表第『仮元素から選んだ少なくとも『種の元素との間で形成された少なくとも『種の元素との間で形成された少なくとも『種の元素との間で形成

活性層とし、格子整合した硫セレン化亜鉛系へデロエピタキシャル層を接合したホットエレクトロン注入発光領域(活性層)/光ガイド領域(ヘテロエピタキシャル層)分離型レーザー案子。(3) アルカリ土類硫セレン化物蛍光体を活性層とし、格子整合したアルカリ土類身化物へテロエピタキシャル以長層を接合したホットエレクトロン注入型面発光レーザー集子等を実現することができる。(実施例)

以下本発明を実施例により詳細に説明する。

(その1)第1図に実施例を示す。 530 ℃に加熱したリンドープ,抵抗率10²² a.cm の n - S1単約品 りェファー1の (100) 面上に電子ピーム 海溜法を 用いて厚み約 100 A のアンドープ硬化マダネシウム 却薄膜単縮晶 3 をエピタキシャル 成長させた。 放超薄膜の組成は予め調合製造した蒸 着ターケットの組成とほぼ同じで Ca ong Mg ang S で あった。 X 酸 n - S1単約品 ウェファーとの格子不整 合は 0.2 多程度であった。 次に、 該超薄膜上に

〔作用及び応用〕

本発明の電場発光レーザーを用いれば、(1)確セレン化亜鉛系蛍光体を活性層とし、格子整合したアルカリ土類健化物系へテロエピタキシャル層を接合したホットエレクトロン注入形面発光レーザー米子。(2)アルカリ土類健セレン化物系蛍光体を

弗化テルピウム (TbFa)を約 0.45 mod乡含有する確 化亜鉛 (ZnS) 単結晶膜 (ZaS: TbP, 膜) 2 を 280°A の厚みに電子ピーム蒸着した。ZnSは高効率の電· 場発光用蛍光体母体材料として知られ、また励起 用電子密度も比較的高い。該硫化亜鉛膜2と前記 硫化マグネシウムカルシウム超群膜3との格子整 合はきわめてよく、格子不整は 0.01 多程度にとど まる。引続き電子ピーム蒸湍法により鼓碟化亜鉛 膜(活性層)2上に厚さ約100 Aの前記アンドー プ Ca osz Mg osa 8 単結品超薄膜 4 をエピタキシャル 成長させた。以上の硫化物薄膜被磨は同一真空装 置内で基板を530℃に加熱しつつ連続的に行なり。 しかる後、基板温度を 200 ℃に下げ何じ真空装置 内で Cacus Mgosa S 単結晶超薄膜 4 上に厚さ 3000 A のインリウムスオ酸化物 (ITO)膜5を堆積させる。 マスク森着法を用いると面積は10 × 10 m²に限定す ることが出来る。敏 LTO 膜 5 は多結晶である。得 られた多層構造結晶を真空装置外に取出し、前記 ITO膜 5 に導線をとりつけた後、上記多層堆積膜 全体を被りようにして厚さ 5000A の TagOs 東子保

護艇 6 をスパッタリングする。 単にSI 基板 1 の裏面に抵抗性電極 7、 導線を取りつければレーザー業子が出来上る。 個領電源 8 を接続した鼓案子断面が第1 凶となる。

前記導級間に ITO膜 5 が負, SI 基板 1 が正に偏 倚されるように直流電圧を印加し、電圧を上昇し ていくと相称膜3および4K印加される世界がし きい顔(約2×10°V/cm)を越えると超薄膜4か ら ZnS: TbF, 活性船 2 の伝導帯へホットエレクト ロンがトンネル注入され、活性層 2 内の Tb 3+ イオ ンを衝突励起後、超薄膜3をトンネリングして a -Si 基板 1 へ飛出するため 0.1 mA/al以上の直流電 流が流れる。さて ITO膜 5 と基板電極 7 の間に印 加されている電圧が約19 V に達すると、 ITO膜 5 下面の ZnS: TbF, 活性層 2 から緑色光が激起し、 Cause Mg asa S 膜 4 → ITO 膜 5 → TagOs 膜 6 を透過 して外部に放出されはじめる。この時 ZoS: TbP. 活性層 2 に印加されている世界強度は約 6×10 V/a である。引続き電極間電圧を増していくと、緑色 光強度は次第に増加する。発光スペクトルは第2

択しているので、上部電包 ITO膜 5 の面積 10 × 10 ■ 全面にわたって面発振が得られる。

本実施例における ZaS: TbP, 活性層 2 を TbP, 0.45 mol が 付活厚み 2800A の ZaSae Sega: TbFa膜 に、また厚み約100 Aのアンドープ Cao.es Mgo.es S 超薄膜 3 、 4 を厚み約 100 A のアンドープ Cages Mgo.ar S超薄膜に変更する以外は上配と全く同じに して第1図に示した素子を形成した。 この結果活 性層(発光層)2の抵抗率が約2桁低下し、電場 発光しきい値以上の電界強度(約6×10° V/cm 以 上)を活性層とに印加した時発光強度し対電圧V 曲額においてLの立上りが急峻になり比較的低い 世界強度でレーザー発掘に至るといり利点がある。 これはTb³⁺発光中心を励起する電子密度の増大に よるものである。 ZoSa. Sea.: ThP. 活性層 2 を用 いた場合、ZaS : TbP。活性脂を用いた場合より約 3 V 低い批圧(29 V 以上)て Th³⁺ イオン 438 nm線 による世場発光レーサーが観測された。

(その2)衝突励起発光は蛍光体層母体伝導帯を走行するホットエレクトロンが、格子健康して

図に示す如く Tb³⁺ イオンの *D。単位から *P。 遠位 への遊移に基づく 540 nm 帯を中心に、 *D, →*P, 遊 移による 417 nm 帯、 D. → P. 過移による 488 nm 帯。 *D. → *F. 避谷による 438 am 帯という三つの刷ピ ークを有する。印加電界強度を増すにつれて 'D, → ¹F, 通移による 417 nm帯かよび ¹D, → ¹F。 通移 による 438 nm 帯の強度が相対的に強くなる。特に 438 am 帯強度の増加が著しく発光色は育色に変化 していく。 電極間低圧が32 V 以上で 438 nm 線によ る電場発光レーザーが観測され強力をコヒーレン ト光が放出される(第3回)。との場合、相対す る1対の先共报器はZnS: TbP。活性層2を挟みこ んだ2枚の平行かつ平滑な単結晶超薄膜3, 4が 構成する。すなわち、 ZoS : TbP。活性層(発光層) 2 の光屈折率は 2.37であり、 Caase Mgase S 超 薄膜 (ミラー)3, 4の先屈折率は2.20であって活性 眉の屈折率は約6 % 高いため、 2sS : TbF1 居 2 か らの放出光は超薄膜ミラー3,4間を往復じて増 傷されレーザー発振に至る。本実施例ではZaS: TbF。活性暦2の膜厚を3次回折光の発振条件に選

付活されている発光中心に衝突して運動エネルギ ーの一部を付与し、とのエネルヤーが位置エネル **ャード変換されて発光中心を励起した結果生じた** ものである。したがって、蛍光体層母体に付活さ れる上記発光中心密度が高い程衡突励起確率は増 大し高い励起密度が得られる。前実施例で用いた 蛍光体層母体は ZaS と ZaSa.e Sea.e であり、付活さ れた発光中心 Tb³+ イオンは Zn 格子点を置換してい る。しかるド Tb³+のイオン半径が 0.92 A であるの K対し、Zo²⁺のイオン半径は 0.74 A であって To²⁺ の母体への高速度付活は困難である。一般に武場 発光レーザーに用いられる希土類イオンのイオン 半径は1 A 前後であって、2n 化合物母体への高濃 度付活は非常に難しい。すなわち前配亜鉛化合物 母体は導電性が比較的大きいためにホットエレク トロン密度は比較的高くするととができ、煮子電 逸密度をあげることによって高い励起密度を得る ことは可能であるが、発光中心密度が低いため内 部員子効率が低下するという問題がある。そとで 本実施例においては、イオン半径の大きな陽イオ

ンを構成元素とする飲光体母体として、高い観光 変換効率が報告されており、かつ半導体性を有す るアルカリ土類金属酸化物を選んで電場発光レー ザーを構成した。

'Sbドープ抵抗率 0.01 Ω cm , 厚さ 250 /mの Ge 単 結晶ウェファーの(100)面を若板1とし、その畏 面に厚さ 3000A の SiO, 膜 9 を被職し、光リソグラ フィと化学エッチングの技術を用いてGe 基板 1 K 第4図の化示す如く、幅20m、飛さ1mの碑をも うける。との後で、基板1をスパッタリング装置 (複数枚ターゲット付)に充填し、 550 ℃に加熱 された放差板1上にまづ厚さ約100 Aのアンドー プ Caasa Srass Fa 超薄膜単結晶 3 をエピタ中シャル 成長させ、次いでとの上に厚さ 3000A の Sm 3 mm*L* 多付活 Cao.og Mgaor S 単結晶層 2 を連続的にエピタ キシャル成長させる。 更に眩 Cao.ss Mga.or S: Sm 層 2 上に連続的にアンドープ ZnSa.o. Seo.se 単結晶層 (厚さ 3000A) 4 をエピタキシャル成長させた。 基板 1 と超群膜 3 および活性層 2 , ヘテロ接合層 4 は互いにほぼ完全に格子整合されており、不整

学エッチングで残りの堆積領域を除去する。 光共 提 符 領域 (長さ 250 μm) の A L 展 5 か よ び G e 慈 板 1 の 表面 抵抗性 電 板 7 の それ ぞれ に 導 般 を 取り つければ、 第 4 図 (c) の レーザー 条 子 が 出来 上 る 。 放 素 子 を 金 属 製 ヒート シンク (図 示 せ ず) に 取 付 け 、 前 配 導 線 間 に A L 電 框 膜 5 が 正 , 抵 抗 性 電 種 7 が 負 に な る 向 き に 可 変 直 逸 偏 倚 電 城 を 接 貌 す る 。

合は 0.1 多以下である。 C.2+ のイオン半径は 1.06 A. Mg²⁺のイオン半径は 0.65 A. Sm²⁺のイオン半 単は 1.15 Aであるため付活剤の Sm²→イオンは活性 層母体の Ca²⁺ イオン格子点のみを世換して 10 moℓ **も程度まで均一に付活される。とのようにして連** 銃スパッタリングで得られた 3 層は、基板 1 の得 の位置で講形状を保つので、いわゆるセルファラ イン機構により基板1構直上領域に幅20gmの金属 Tルミニウム旗 5 を 3000Aの厚みに形成する。と れを第 4 図 (b) に示した。 基板 1 の長面に Au-Ni-Sa 合金から成る抵抗性電極7を設けた後ドライ エッチングの技術を用いて試料表面側より前記簿 に直交する方向に Ge基板 1 K達する桑さの切込み を入れ、互い化平行な一対の光共振器(共振器長 250 年)を形成する。 すなわち切込みは第4図(の) の紙面に垂直な方向に 250 m間隔で2本行なう。 ドライエッチングの一種であるイオンミリング化 よって形成された切込み面は平滑で充分光反射面 の役割を果す。次に放光共振而を含むストライプ レーサー領域全面をホトレジスト膜で保護し、化

Cao.es Mac.or S: Sm 活性層2の屈折率が2.15であるのに対し、アンドープ Cao.es Srass Fi 超薄膜層3の屈折率が1.44, ZnSa.os Sae.es ヘテロ接合層4の屈折率が1.44, ZnSa.os Sae.es ヘテロ接合層4の屈折率が2.86であって、光が活性層2から屈折のより大きなヘテロ接合層4へしみ出りな発光である。よりな発光である。は、電子の経過である。は、電子の経過である。は、電子の経過である。は、電子の経過である。は、電子の経過である。は、電子の経過である。に、電子の経過である。のは、電子のよりを発展している。第4位に発光に、発展された酸紫子のエネルギー帯構造を示する。外部量子効率はレーザー発掘時50多以上に達する。

(その3)Teドープ、キャリア優度~101° cm⁻³、 厚み約200 mm の n-InP 単結晶ウェファー(100)面 を基板1とし、多数枚ターゲットを有する交流ス パッタリング装置内に装填し、基板温度 520 ℃で 基板1上に先づアンドープ SrP。超薄膜(厚み約100 A)3をエピクキシャル成長させ、引続き酸甜悶 膜3上に Ce³⁺を 0.15 mol が付活した Caas Srea St 大体層(活性層)2を 3600 A の厚さにエピタキシャル成長させ、放蛍光体層2上に連続的に厚み約・ 100 Aのアンドープ SrP, 超薄膜 4 をエピタキシャル成長させた。 次 K 基板温度を 200 ℃ K 低下させ、数 SrF, 超薄膜 4 の上に透明導電膜 ITO 多結晶 B 5 (厚さ 3000 A) を推凝した。 InP 基板 1 , SrF, 超薄膜 3 , 4 、 シェび Caa, Sra, S 活性層 2 はそれぞれ段 R A 子整合されて シウ、不整合は 0.1 多程度である。 InP 基板 1 の 裏面 K 抵抗性電 仮 7 として Au-Si 合金を蒸磨して 300 ℃ で 熱処理した。 しかる 後 試料を 10 × 10 m の大き さ K へき 開 する。 InP の へき 開 が生 する。 透明 溥電膜 5 シェび 抵抗性電 で 7 K 導 級を 級級し、 抵抗性電 板 7 の 面以外を 厚さ 約 5000 Aの A C 2 0。 保 股 膜 10 で 被 優 する と、 第 5 図 K 示した 電 場 発光レー デー 未 子 が 出来 上 る。

政素子の導額間に ITO 膜 5 が負, 抵抗性電極 7 が正になる向きに直流可変偏衡電源を接続し、電圧を上昇していくと、しきい値電圧 28 V 以上でホットエレクトロンが SrPa 超薄膜 4 をトンネリングして活性層 2 に注入されての結果 緑色電場発光がITO 膜 5 シよび A4e Os 保護膜 10 を通して外部に放

以外の材料, 寸法を全く同じにして第 5 図の煮子 を作った場合、厚さ 3600Aの CoSas Sear: Coを用 いると発振しきい値電圧が38 V に低下した。 { 発明の効果 }

① 帝土類元素や選移金属元素の電子単位間選移を 利用した発光であるため、発振帝域幅 4 8 が 10° Bz 程度、指向性 40 が 10⁻² ラ ソアン以下と狭く、半導体レーザー(48 = 10¹¹ ~ 10¹⁸ Bz, 40 ≃ 10⁻¹ ラ ソアン)

なか、本実施例にかける活性層 2 の組成を Cae,s SFo,s S: Coから格子定数のほぼ等しい Ca So,s Seo,t : Co (0.15 mol が) に切換えると光屈折率が 2.13から 2.23とヤヤ大き (なり、また薬餌帯幅が 10 が以上小さくなるため活性層の光閉 に込め率。 導電率が向上し、 Cao,s SFo,s S: Co を用いた場合よりも低い端子電圧でレーザー発掘する。 活性層 2

よりはるかに可干砂性が高く、また付活剤の選定 によって可視領域全体を網羅する発光が可能である。

②前記活性層とヘテロエピタキシャル層の材料組合せを選択することによって、光旭折取の大外の大別になって、光旭折用などに有用などに有用などに有用などにある。 型レーザー(活性層を構成)をよび光通信。レーザーが、からなった。 シャル層は共振器を構成)をよび光通信。レーザーが、からなった。 一ディスク、レーザープリンターに有用ななった。 光型細ピームレーザー(ヘテロエピタキントル層が大が、 のの方を組立てることができる。

③活性層材料にイオン半径の大きなアルカリ土類 金属硫セレン化物を避定することも出来、この場 合は発光中心の均一高硬度付活が可能になり内部 量子効率の向上がはかられる。

というすぐれた利点をもっている。

4. 図面の簡単な説明

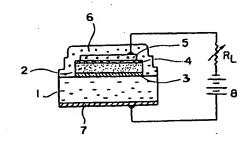
第1回、第4回かよび第5回は本発明のそれぞれ別の1契陥例を示す図であり、第2回かよび第

3 凶は本発明の電場発光案子からの発光スペクト ルを示す凶である。

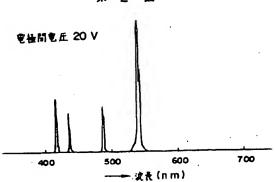
図において1は若板単結晶、2は発光中心を含む蛍光体層(活性層)、3は老板側へテロエピタキシャル層、4は安面電板側へテロエピタキシャル層、5は安面電極、7は基板抵抗性電極、8は直流偏衡電源である。

特許出願人 株式会社 ポリトロニクス 代 理 人 弁理士 秋 本 正 実

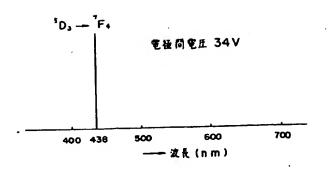
第1日



第 2 図



第 3 図



(b) 2 2 3 2 2 3 (c) (d) (+) (d)

第 5 図

